Ueber das Verhalten von Lignozellulose beim Erhitzen mit Wasser unter Druck.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

WALTER KOCH

AUS

MAGDEBURG.

AGAD. LUGO RAT. BIBL.

1909.

BUCHDRUCKEREI J. SCHERZ,
OFFENBACH a. M.

Dekan:
Prof. Dr. Neumann.

Referent:
Prof. Dr. Gattermann.

Fromherz[1]) hat durch eingehende Untersuchungen festgestellt, wie sich die Furol und Methylfurol liefernden Bestandteile der Aspenholzlignozellulose beim Erhitzen mit Wasser unter Druck verhalten. Es hat sich gezeigt, daß ein Teil davon bereits bei 150° in Lösung geht; wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Verbindungen, die den von Cross und Bevan aus Stroh dargestellten sogenannten Furoiden nahestehen. Daneben waren auch Mannane und Galaktane in der Lösung zugegen; Fruktose und Dextrose konnten in dem durch Hydrolyse erhaltenen Sirup nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Meigen habe ich diese Untersuchungen über die aus der Lignozellulose und Zellulose des Pappel- und Tannenholzes in Lösung gehenden Stoffe bei gleicher und höherer Temperatur fortgesetzt.

Als Ausgangsmaterial wurde Holzschliff der Aspe (Populus tremula, Zitterpappel, Aspe oder Espe) aus der Papierfabrik Flinsch & Co. in Freiburg i. Br. benutzt. Um ihn von Holzgummi zu befreien, wurde er in folgender Weise gereinigt: Die zu einer Art Pappe zusammengepreßte Masse wurde zerkleinert, in

[1]) Über die Furol und Methylfurol liefernden Bestandteile der Lignozellulose, nebst Beiträgen zur Kenntnis des Methylfurols. Dissertation Freiburg i. Br. 1906 und Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiolog. Chemie 50, 209 (1906).

Wasser aufgeweicht und zerrieben. Nach zweitägigem Stehen wurde sie abgesaugt, unter öfterem Umrühren wieder zwei Tage lang mit fünfprozentiger Salzsäure behandelt, dann mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und getrocknet. Hierauf wurde sie mit fünfprozentigem Ammoniak behandelt, abgesaugt und wieder mit Wasser ausgewaschen. Zur Entfernung des Holzgummis wurde nunmehr die durch Absaugen von Wasser möglichst befreite Substanz in zehnprozentige Natronlauge gebracht und damit zwei Tage lang stehen gelassen. Da die Masse nur langsam filtriert, verdünnt man möglichst stark, läßt absitzen, hebert die klare Flüssigkeit ab und wiederholt dies Anrühren mit Wasser und Abhebern mehrmals. Schließlich filtriert man auf Leinwand ab, wobei man nicht zu stark saugen darf, damit sich die Poren des Filters nicht verstopfen. Der Rückstand wird mit Wasser ausgewaschen und wieder in Natronlauge gebracht. Diese Reinigung mit Natronlauge wurde im ganzen dreimal wiederholt. Der vom Holzgummi befreite Holzschliff wurde nun fein zerrieben, zur völligen Entfernung der Natronlauge zwei Tage mit fünfprozentiger Salzsäure behandelt, auf der Nutsche abgesaugt und bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen. Um auch die letzten Spuren von Säure zu entfernen, wurde die reine Lignozellulose noch einmal mit Wasser übergossen; nach eintägigem Stehen zeigte dieses keine saure Reaktion. Es wurde nun nochmals abgesaugt und der Rückstand bei 100° getrocknet. Ich erhielt aus 1 kg Holzschliff 520 g Lignozellulose. Sie war etwas hygroskopisch, wie sich bei verschiedenen Wasserbestimmungen zeigte. Zwei im Sommer ausgeführte ergaben einen Feuchtigkeitsgehalt von 7,4 % und 7,5 %, während im Winter 7,9 % Wasser erhalten wurde.

Der Zellulosegehalt der Lignozellulose wurde nach der etwas abgeänderten Methode von Simon und Lohrisch[1]) folgendermaßen bestimmt:

3,0769 g bei 115°—120° getrocknete, feingepulverte Substanz wurde mit fünfprozentiger Kalilauge eine Stunde lang im kochenden Wasserbade behandelt. Nach dem Erkalten wurden 10 ccm dreißigprozentiges Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt; eine starke Erhitzung, wie sie dabei nach der Vorschrift stattfinden soll, trat bei meiner Lignozellulose nicht ein. Das Wasserstoffsuperoxyd ließ ich etwa 2 Stunden einwirken und verjagte den Überschuß durch weiteres halb- bis dreiviertelstündiges Erhitzen im kochenden Wasserbade. Hierbei trat immer ein lästiges, starkes Aufschäumen ein, das auf Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol oder noch besser Äther erheblich zurückging. Die stark alkalische Lösung wurde nach dem Erkalten mit dem halben Volumen Alkohol versetzt. Erst nach Zusatz von etwa 10 ccm Eisessig mischten sich die beiden Flüssigkeiten und es fiel die zum Teil gelöst gewesene Zellulose als feines Pulver aus. Der Niederschlag wurde absitzen gelassen, im Platingoochtiegel an der Saugpumpe abgesaugt und zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure und schließlich mit Alkohol und Äther ausgewaschen, getrocknet und in einem Wägegläschen gewogen; die Zellulose blieb hierbei als fast rein weißes Pulver zurück; sie wog 1,6415 g. Der Zellulosegehalt der Lignozellulose (mit 7,4 % hygroskopischer Feuchtigkeit), betrug nach dieser ersten Bestimmung demnach 53,4 %.

---

[1]) Simon und Lohrisch, Eine neue Methode der quantitativen Zellulosebestimmung in Nahrungsmitteln und Faeces. Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiolog. Chemie 42, 55 (1904.)

Eine zweite Bestimmung, bei der 1,807 g Lignozellulose von 7,9 % Wassergehalt angewendet wurden, ergab 0,9555 g Zellulose, entsprechend 52,9 %.

500 g der gereinigten Lignozellulose wurden in drei Teile geteilt, und jeder mit 2½ Litern Wasser in einem Autoklaven bei 150 — 155°, also bei etwa 5 Atmosphären Druck, eine Stunde lang erhitzt. Die nach dem Erkalten abfiltrierten wäßrigen Lösungen reduzierten Fehlingsche Lösung, besonders nach dem Kochen mit Schwefelsäure. Erst nach dreimaligem Auskochen der Lignozellulose fand nur noch sehr geringe Reduktion von Fehlingscher Lösung statt. Die erhaltenen 22 Liter Filtrat wurden im Vakuum auf 1 Liter eingedampft, mit 80 g konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt und zum Schluss noch 2 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, um die gelösten Pentosane und Hexosane zu hydrolysieren.

Die Weiterverarbeitung der wäßrigen Zuckerlösung geschah genau nach der von Fromherz [1]) angegebenen Vorschrift. Ich erhielt nur 5 g Sirup, der aber leider durch Eindringen von Wasser in den Vakuumexsickator, in dem er getrocknet werden sollte, und durch Vermischen des Sirups mit der Schwefelsäure verloren ging. Da durch die Untersuchungen von Fromherz bereits festgestellt worden ist, daß beim Erhitzen der Lignozellulose mit Wasser auf 150° nach der Hydrolyse Mannose und Galaktose erhalten werden, wurde von einer nochmaligen Herstellung des gleichen Sirups abgesehen.

---

[1]) Dissertation S. 27.

Untersuchung der beim Erhitzen der Lignozellulose mit Wasser auf 180° (10 Atmosphären Druck) in Lösung gehenden Stoffe.

Die von mir dargestellte, nach dem Erhitzen bei 5 Atmosphären Druck schon etwas rötlich gefärbte Lignozellulose nahm gleich nach dem ersten Erhitzen auf 180°, das eine Stunde lang fortgesetzt wurde, eine viel dunklere, kastanienbraune Färbung an. Auch das Filtrat war dunkler gefärbt. Es hatte einen schärferen, phenolartigen Geruch und reduzierte beim Erhitzen Fehlingsche Lösung ziemlich stark, stärker aber noch nach der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure. Erst als die Lignozellulose zum vierten Male ausgekocht wurde, wirkte das Filtrat nicht mehr auf Fehlingsche Lösung ein.

Die beim Erhitzen erhaltene Lösung wurde in der üblichen Weise auf Zucker verarbeitet. Wiederholte Prüfungen auf Xylose nach Tollens und Widtsoe[1]) ergaben deren Abwesenheit in dem gewonnenen Zuckersirup; es bildete sich zwar immer eine geringe Menge eines gelblichweißen Niederschlags, der unter dem Mikroskop kleine Prismen zeigte; die charakteristischen, wetzsteinförmigen Kristalle des Bromkadmiumxylonats konnten aber nicht erhalten werden.

Ein anderer kleiner Teil des Sirups wurde mit Benzylphenylhydrazin nach Ruff und Ollendorf[2]) auf Arabinose geprüft. Auch nach längerem Stehen schied sich kein kristallinischer Niederschlag ab. Arabinose war also ebenfalls nicht vorhanden.

Trotzdem lieferte die Zuckerlösung bei der Destillation mit Salzsäure reichliche Mengen Furol. Es

---

[1]) Tollens und Widtsoe, Ber. der Deutsch. chem. Ges. 33, 136 Anmerk. (1900).

[2]) Ruff und Ollendorf, Ber. der Deutsch. chem. Ges. 32, 3234 (1899).

waren also, wie in dem Sirup, den Fromherz aus den beim Erhitzen von Lignozellulose bei 5 Atmosphären Druck in Lösung gehenden Stoffen erhalten hatte, auch Stoffe vorhanden, die den Pentosen nahestehen müssen und vielleicht mit den von Cross und Bevan [1]) als Furoide bezeichneten Verbindungen übereinstimmen. Eine nähere Untersuchung war wegen der hierfür zu geringen Menge nicht möglich.

Ein größerer Teil des Sirups wurde mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung versetzt. Es fiel sofort in der Kälte eine geringe Menge eines rotgelben Niederschlags, der unter dem Mikroskop kurze Nadeln zeigte. Mit absolutem Alkohol ausgewaschen, wurden sie rein weiß. Aus heissem 60-prozentigem Alkohol kristallisierten farblose, glänzende Prismen, die bei 188° schmolzen. Dies ist aber der Schmelzpunkt des Mannosephenylhydrazons; Mannose war also in dem Sirup vorhanden.

Aus dem Filtrat vom Mannosephenylhydrazon schied sich auch nach längerem Stehen nichts ab, wohl aber wurde beim Kochen ein gelber Niederschlag erhalten, der unter dem Mikroskop deutlich die Formen des Phenylglukosazons erkennen ließ, nämlich gelbe, büschelförmig verwachsene Nadeln, die nach zweimaligem Umkristallisieren bei 205° schmolzen. Zur weiteren Prüfung auf Galaktose und Dextrose wurden 5 g Sirup mit 30 ccm Salpetersäure (sp. G. 1,15) nach der von Tollens hierfür gegebenen Vorschrift oxydiert. Nach dem Eindampfen des Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade wurde mit Wasser verdünnt, wobei Schleimsäure ausfiel, die durch ihre kleinen rhombischen Säulen unter dem Mikroskop und durch ihren Schmelzpunkt von 216° als solche er-

---

[1]) Cross und Bevan, Ber. der Deutsch. chem. Ges. 29, 1457 (1896).

kannt wurde. Galaktose war demnach doch zugegen gewesen.

Nach dem Abfiltrieren der Schleimsäure und dem Verjagen der überschüssigen Salpetersäure wurde in der Wärme mit kohlensaurem Kalium neutralisiert und zum Sirup eingedampft. Beim Versetzen des Rückstands mit Essigsäure kristallisierte saures zuckersaures Kalium aus, das durch Umkristallisieren von der mitgebildeten Oxalsäure befreit wurde. Um das Silbersalz der Zuckersäure herzustellen, wurde das saure zuckersaure Kalium in Wasser gelöst, mit Ammoniak neutralisiert und mit Silbernitrat versetzt. Das zuckersaure Silber fiel in Flocken aus, die nach längerem Rühren körnig wurden. Es wurde abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und im Dunkeln im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Bei der Analyse des Salzes ergab sich ein Silbergehalt von 50,76 % Ag (ber. 50,9 %). Dextrose war demnach ebenfalls in dem Sirup vorhanden.

3 Tropfen Sirup wurden mit Hilfe der Seliwanoffschen Reaktion auf Fruktose geprüft. Nach dem Erhitzen des Gemisches über einer kleinen Flamme trat die für Fruktose charakteristische eosinrote Färbung ein und beim Erkalten schied sich ein roter, amorpher Farbstoff ab. Fruktose war demnach in dem Sirup auch vorhanden.

Um diesen Zucker noch auf anderem Wege nachzuweisen, versuchte ich das sehr charakteristische Methylphenylosazon herzustellen. Da Fruktose von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen wird, konnte das von der Oxydation des Sirups mit Salpetersäure zur Gewinnung von Schleimsäure und Zuckersäure zurückgebliebene Filtrat benutzt werden. Es wurde mit 2 g Methylphenylhydrazin und soviel Alkohol versetzt, daß eine klare Mischung entstand, nach Zusatz von etwa 4 ccm 50-prozentiger Essigsäure 10

Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und mehrere Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich eine sehr geringe Menge eines gelblichen Niederschlags gebildet, der unter dem Mikroskop gelbe Nadeln zeigte. Da nun Methylphenylhydrazin mit Aldosen farblose Hydrazone bildet und nur mit Ketosen gelbe Osazone, so kann wohl mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß die vorhandenen gelblichen Nadeln Methylphenylfruktosazon vorstellen. Eine Schmelzpunktbestimmung konnte der geringen Menge des erhaltenen Osazons wegen nicht ausgeführt werden.

Der bei 100° getrocknete Sirup wurde ferner nach der Kröberschen Methode auf Furol geprüft. Auch nach eintägigem Stehen war nur eine grünliche Färbung zu bemerken, ein Niederschlag von Furol- oder Methylfurolphlorogluzid hatte sich nicht gebildet.

In gleicher Weise wurde auch die von Fromherz bereits bei 150° ausgekochte Lignozellulose mit Wasser auf 185° erhitzt und aus der erhaltenen Lösung ein Sirup hergestellt.

Die Prüfung des Sirups auf Xylose und Arabinose ergab auch hier deren Abwesenheit. Da 31 g Sirup mit Phenylhydrazin 2,4 g Hydrazon lieferten, waren in ihm wenigstens 5,2 % Mannose enthalten. Aus dem Filtrat vom Mannosephenylhydrazon schied sich nach mehrtägigem Stehen ein Niederschlag von derben, gelben Kristallen aus, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus 60-prozentigem Alkohol bei 190° schmolzen und sich so als Galaktosazon erwiesen. Das Vorhandensein von Galaktose wurde ferner noch dadurch sichergestellt, daß bei der Oxydation des Sirups mit Salpetersäure Schleimsäure gebildet wurde.

Beim Kochen des Filtrats vom Galaktosazon schied sich in sehr reichlicher Menge Dextrososazon aus, das nach öfterem Umkristallisieren aus 60-prozentigem Alkohol aus langen, feinen, gelben, garbenförmig angeordneten Nadeln bestand, die bei 203,5° schmolzen. Mit Hilfe der Seliwanoffschen Reaktion wurde ferner auf Fruktose geprüft. Es entstand nur eine unerhebliche Rotfärbung; Fruktose konnte also nur in Spuren vorhanden sein.

Da Fruktose und Dextrose mit Phenylhydrazin bekanntlich das gleiche Osazon geben, konnte die oben erwähnte reichliche Bildung von Glukosazon also nur auf der Anwesenheit von Dextrose beruhen. Ich erhielt aus 31 g Sirup 20,5 g Osazon, was einem Gehalt von 13,7 % Dextrose entspricht.

In dem durch Auskochen der Lignozellulose bei 150° gewonnenen Sirup fand Fromherz Fruktose nur in Spuren, die Anwesenheit von Dextrose blieb fraglich, er konnte sie jedenfalls nur mikroskopisch nachweisen. Daraus geht wohl mit Sicherheit hervor, daß die Dextrose erst bei längerem Kochen (Fromherz erhitzte die Lignozellulose jedesmal nur eine Stunde lang auf 150 — 155° oder überhaupt erst bei höherer Temperatur aus der Lignozellulose abgespalten wird. Der bei 180° gewonnene Sirup enthielt demnach: Mannose und Dextrose in grösserer, Galaktose in geringer Menge, Fruktose nur in Spuren.

Untersuchung der beim Erhitzen der Lignozellulose auf 215° (20 Atmosphären Druck) in Lösung gehenden Stoffe.

Die nach dreimaligem Erhitzen mit Wasser auf 185° zurückgebliebene Zellulose wog nur noch 300 g. Sie wurde daher in zwei Teilen jedesmal mit 2½ Litern Wasser wieder je eine Stunde lang auf 215°

erhitzt. Das Erhitzen mußte zehnmal wiederholt werden, ehe das Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung nachließ. Die ersten 3 Filtrate waren noch dunkler gefärbt, als die bei 10 Atmosphären Druck gewonnenen, die folgenden wurden aber immer heller, zum Schluß sogar fast farblos, trotzdem ihre reduzierende Kraft nicht wesentlich abnahm. Die Filtrate wurden in derselben Weise wie früher im Vakuumapparat eingedampft und mit Schwefelsäure hydrolysiert. Das nach Entfernung der Schwefelsäure erhaltene Filtrat wurde nicht zum Sirup, sondern nur etwa bis 300 ccm eingedampft und mit überschüssiger, basischer Bleiacetatlösung versetzt, wobei die in Lösung befindlichen Verunreinigungen in sehr reichlicher Menge ausfielen und ein erheblich klareres Filtrat gewonnen wurde. Der Überschuß des Bleiessigs wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt und die nach dem Abfiltrieren des Schwefelbleis noch heller gewordene Lösung zum Sirup eingedampft.

Die Ausbeute betrug etwa 70 g Beim Versetzen des Sirups mit Alkohol und Äther fiel in feinen Flocken noch eine große Menge eines gelblichen, gummiähnlichen Stoffes aus, der sich allmählich zu einer zähen Masse zusammenballte; diese wurde abfiltriert, mit Alkohol und Äther ausgewaschen, darauf wieder in Wasser gelöst und in sehr dünnem Strahl in sehr viel absoluten Alkohol fließen gelassen, um sie auf diese Weise zu reinigen. Sie schied sich hierbei in feinen Flocken ab, die an einer Saugpumpe abfiltriert wurden. Das anfangs bei gewöhnlicher Temperatur sehr zerfließliche Gummi wurde unter Abkühlung mit einer Kältemischung solange mit Alkohol und Äther ausgewaschen, bis es ganz trocken war und nunmehr auch bei Zimmertemperatur kein Wasser mehr anzog. Das so gewonnene hellgelbgraue Pulver wurde noch einmal auf die gleiche Weise ge-

reinigt; darauf in möglichst wenig Wasser gelöst und mit Tierkohle stehen gelassen. Die nunmehr ganz farblose Lösung wurde nochmals mit absolutem Alkohol gefällt und der Rückstand im Vakuumexsikator getrocknet.

Das so gereinigte Pulver war weiß, geruchlos und nicht hygroskopisch, von bitterem Geschmack. Unter dem Mikroskop erwies es sich als feinkristallinisch. In Wasser und verdünntem Alkohol war es leicht löslich. Mit Alkalilauge und Barytwasser, nicht aber durch Ammoniak entstanden kristallinische Niederschläge von sechseckigen, bienenwabenähnlichen Tafeln. Diese Kristallform ließ vermuten, daß in dem vermeintlichen Gummi Calcium enthalten wäre, das auch durch Flammenfärbung und Spektrum nachgewiesen werden konnte.

Im Glührörchen erhitzt, schmolz das Pulver unter starkem Aufblähen und Entwicklung brennbarer Gase, sowie von Kohlensäure, Essigsäure und Aceton, während Kohle zurückblieb.

Die wäßrige Lösung reduzierte beim Erwärmen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure auch Kaliumpermanganatlösung.

Beim Kochen der Lösung mit Salpetersäure trat Entwicklung rotbrauner Stickoxyddämpfe ein. Bei der Oxydation waren weder Oxalsäure noch Schleimsäure gebildet worden.

Die wäßrige Lösung erwies sich bei einer Untersuchung im Polarisationsapparat als optisch unwirksam. Auch nach dem Erwärmen mit Salzsäure war keine Drehung der Polarisationsebene zu bemerken.

Auf einem Platinbleche geglüht, ließ das Pulver viel anorganische Substanz zurück, die sich als Calciumoxyd erwies. Weitere Prüfungen ergaben, daß es sich um lävulinsaures Calcium handelte. Die

gummiartigen Stoffe waren also bei der Reinigung entfernt worden und nur lävulinsaures Calcium zurückgeblieben.

Beim Versetzen der konzentrierten Lösung mit einer Lösung von salzsaurem p-Tolylhydrazin und Natriumacetat in essigsaurer Lösung schied sich sofort in der Kälte ein gelbes Öl ab, das aber meist nach kurzer Zeit zu bald heller, bald dunkler hellgelb bis orange gefärbten Kristallen erstarrte. Diese sahen bald prismenförmig, bald geweihähnlich aus und waren fast unlöslich in kaltem Wasser; auf heißem schmolzen sie und bildeten ein bräunliches Öl. In grösseren Mengen heißem Wasser lösten sie sich auf, schieden sich aber beim Erkalten wiederum als Öl aus. In Alkohol, Äther, Benzol waren sie leicht löslich. Aus Methylalkohol mehrmals umkristallisiert, verloren sie nicht ihre gelbliche Farbe, die wohl auf einer beginnenden geringen Zersetzung beruht. Der Schmelzpunkt lag bei 98°. Die Kristalle waren sehr leicht zersetzlich, schon am nächsten Tage waren sie feucht und dunkler gelb, wurden dann allmählich rot und zerflossen schließlich zu einem rotbraunen Öl.

Bei der Analyse des Hydrazons ergaben 0,2321 g Substanz: 0,5465 g CO_2 und 0,1421 g H_2O.

0,1617 g Sbst.: 18,6 ccm N (30°, 745,5 mm).
0,0654 g Sbst.: 7,5 ccm N (18°, 748 mm).

Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{16}O_2N_2$:	
64,21	% C	65,40	% C.
6,80	% H	7,33	% H.
12,17	% N	12,72	% N.
12,97	% N		

Infolge des Verhaltens des Hydrazons, das dem des von E. Fischer[1]) hergestellten Lävulinsäurephenylhydrazons sehr ähnlich ist und nach den Analysen

[1]) Fischer, Annalen der Chemie 236, 146 (1886).

kam ich zu dem Schluß, daß die erhaltenen Kristalle nur Lävulinsäure-p-tolylhydrazon sein konnten.

Da ich über dieses in der Litteratur keine Angaben finden konnte, stellte ich es her, um seine Eigenschaften näher kennen zu lernen. Das Lävulinsäuretolylhydrazon bildet sich schon sofort in der Kälte, wenn man eine Lösung von Lävulinsäure mit einer mit Natriumacetat versetzten Lösung von salzsaurem p-Tolylhydrazin zusammengibt, als ein in Wasser schwer löslicher Niederschlag, der unter dem Mikroskop farblose längliche Tafeln zeigte, die in heissem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol löslich sind. Aus sehr verdünntem, warmem Alkohol mehrmals umkristallisiert, zeigten sie den Schmelzpunkt 103°.

Die Kristalle färbten sich nach einigen Tagen, auch bei Abschluß des Lichtes, gelb, dann rot und zerflossen schließlich zu einem braunen Öl.

Der durch Kochen der Lignozellulose bei 215° hergestellte Sirup enthielt weder Pentosen, noch sonstige furolliefernde Stoffe. Als 1 g Sirup mit Salzsäure destilliert und das Destillat mit Phlorogluzin versetzt wurde, zeigte sich nach 15 Stunden nur eine Gelbfärbung. Furol war also garnicht gebildet worden und Methylfurol nur in Spuren.

Ein anderer Teil des Sirups gab mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin in der Kälte auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag. Mannose und Galaktose waren also nicht vorhanden. Beim Kochen aber schied sich ein gelber Niederschlag aus, der nach mehrfachem Umkristallisieren unter dem Mikroskop die charakteristischen, garbenförmigen Nadeln des Phenylglukosazons zeigte. Um ganz sicher zu sein, daß es sich um Glukose handelte, wurden 5 g Sirup mit 30 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1,15) oxydiert. Auch hierbei ergab sich die Abwesen-

heit von Galaktose, da keine Schleimsäure gebildet wurde. Wohl aber entstand Zuckersäure, deren saures Kaliumsalz in das Silbersalz übergeführt wurde. Dieses ergab bei der Analyse einen Silbergehalt von 50,96 % (ber. 50,9 %).

Bei der Prüfung auf Fruktose mit Hilfe der Seliwanoffschen Reaktion, erhielt ich eine starke Rotfärbung. Fruktose schien demnach vorhanden zu sein.

Wie schon früher mit dem bei 10 Atmosphären Druck gewonnenen Sirup geschehen war, wurde auch hier wieder der mit Salpetersäure oxydierte Sirup nach Abscheidung der Zuckersäure mit Methylphenylhydrazin erwärmt. Auch diesmal bildete sich wieder ein gelber Niederschlag und zwar anscheinend etwas mehr als vorher. Unter dem Mikroskop zeigte er kurze gelbe Nadeln. Wegen der zu geringen Menge des erhaltenen Fruktosemethylphenylosazons konnte eine Schmelzpunktsbestimmung nicht ausgeführt werden.

In dem Sirup waren also nur Dextrose in überwiegender und Fruktose in sehr geringer Menge enthalten.

Daß Mannose und Galaktose nur in dem bei 185° gewonnenen Sirup, nicht aber in diesem letzten vorhanden waren, konnte zwei Gründe haben. Entweder waren die im Holz enthaltenen Mannane und Galaktane schon bei niedrigerer Temperatur als 215° vollständig in Lösung gegangen, oder sie waren noch vorhanden gewesen und gingen in Lösung, zersetzten sich aber bei dieser hohen Temperatur. Um hierüber Aufschluß zu bekommen, wurden mit reiner Mannose und Galaktose verschiedene Versuche über deren Zersetzlichkeit ausgeführt.

Verhalten von Mannose beim Erhitzen mit Wasser unter Druck.

Zur Prüfung auf Reinheit wurden zunächst 0,598 g Mannose in 50 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung von Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure versetzt; es bildete sich sofort ein hellgelber Niederschlag von Mannosephenylhydrazon, der am nächsten Tage in einen Platingoochtiegel abfiltriert wurde. Nach dem Trocknen wog er 0,896 g, was einem Mannosegehalt der angewandten Substanz von 99,9 % entspricht.

Nun wurden 0,6383 g Mannose mit 50 ccm Wasser zwei Stunden in einem Porzellaneinsatz im Autoklaven bei 5 Atmosphären Druck (150°) erhitzt. Die vorher farblose Mannoselösung war jetzt gelb gefärbt und roch karamelartig; sie war klar, Huminsubstanzen hatten sich bei dieser Temperatur nicht abgeschieden. Die mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzte Lösung färbte sich sofort gelb, am nächsten Tage hatte sich ein rotgelber Niederschlag gebildet, der in einem Platingoochtiegel gesammelt und getrocknet wurde. Es waren 0,2939 g Hydrazon gebildet worden, entsprechend 30,7 % unzersetzter Mannose.

0,6638 g Mannose wurden in 100 ccm Wasser gelöst und bei 5 Atmosphären Druck 4 Stunden im Autoklaven erhitzt. Die erkaltete Lösung ergab mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung in der Kälte versetzt, 0,4648 g Mannosephenylhydrazon, was einem Gehalt von 47,4 % unzersetzter Mannose entspricht.

Dieser hohe Gehalt an unzersetzter Mannose beruht wohl darauf, daß die Zuckerlösung verdünnter war, als bei dem ersten Versuch und sich daher nicht so leicht zersetzte.

0,9506 g Mannose wurden mit 100 ccm Wasser 3 Stunden lang bei 10 Atmosphären Druck (185°) erhitzt. Die Mannoselösung war nach dieser Zeit sehr

trüb infolge Abscheidung von Huminsubstanzen. Die mit Bleiessig geklärte, nur noch schwach gelb gefärbte Lösung gab mit Phenylhydrazin nach eintägigem Stehen in der Kälte 0,1872 g Hydrazon, was einem Gehalt von 15 % unzersetzer Mannose entspricht.

0,5561 g Mannose wurden mit 100 ccm Wasser 4 Stunden lang bei 20 Atmosphären Druck (215°) erhitzt. Die Lösung war noch trüber als vorher; durch Klären mit Bleiessig wurde sie aber wieder fast farblos und gab auf Zusatz von essigsaurem Phenylhydrazin 0,1007 g Mannosephenylhydrazon. Von der Mannose waren also immer noch 13,6 % unzersetzt geblieben.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Mannose in sehr erheblichem Maße beim Erhitzen der wäßrigen Lösung auf höhere Temperaturen zersetzt wird, aber doch nicht vollständig.

Verhalten von Galaktose beim Erhitzen mit Wasser unter Druck.

In gleicher Weise wie mit Mannose wurden auch mit Galaktose Versuche darüber angestellt, in welchem Maße sich ihre wäßrigen Lösungen beim Erhitzen im Autoklaven auf höhere Temperatur zersetzen.

I. 1,2199 g Galaktose wurden in Wasser gelöst, auf 250 ccm aufgefüllt und 25 ccm der Lösung mit 50 ccm Fehlingscher Lösung genau 2 Minuten lang gekocht. Das abgeschiedene Kupferoxydul wurde in eine gewogene Allihnsche Röhre übergeführt, mit heißem Wasser und dann mit Alkohol und zuletzt mit Äther ausgewaschen, geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Ich erhielt 0,2504 g Kupferoxyd.

II. 1,2130 g Galaktose wurden in 100 ccm Wasser gelöst und im Autoklaven 4 Stunden lang auf

150° erhitzt. Die Zuckerlösung war nur schwach gelb gefärbt. Sie wurde auf 250 ccm aufgefüllt; 25 ccm dieser Lösung wurden mit 50 ccm Fehlingscher Lösung gekocht und das abgeschiedene Kupferoxydul wie oben beschrieben weiter behandelt. Ich erhielt diesmal nur 0,1709 g Kupferoxyd.

III. 1,2130 g Galaktose wurden mit 100 ccm Wasser 4 Stunden auf 185° erhitzt. Die Lösung war dunkler als bei dem vorigen Versuch und durch geringe Ausscheidung von Humussubstanzen trübe. Nach mehrmaligem Filtrieren wurde sie aber fast ganz klar. Sie wurde nun auf 250 ccm aufgefüllt; 25 ccm derselben gaben 0,1227 g Kupferoxyd.

IV. 1,1969 g Galaktose wurden mit 100 ccm Wasser 4 Stunden auf 215° erhitzt. Die Lösung war jetzt durch sehr reichliche Abscheidung von Humussubstanzen braun und vollkommen undurchsichtig geworden. Von diesen wurde sie durch Zusatz von basischem Bleiacetat befreit, dessen Überschuß durch Natriumkarbonat gefällt wurde. Die nun fast farblose Lösung wurde auf 250 ccm verdünnt; 25 ccm davon lieferten 0,0560 g Kupferoxyd.

Nach der Tabelle von Steiger[1]) berechnet sich:

I. 0,2504 g Kupferoxyd = 0,2001 g Kupfer = 0,1060 g Galaktose = 86,9 % unzersetzte Galaktose.

II. 0,1709 g Kupferoxyd = 0,1366 g Kupfer = 0,0727 g Galaktose = 59,9 % unzersetzte Galaktose.

III. 0,1227 g Kupferoxyd = 0,0980 g Kupfer = 0,5171 g Galaktose = 42,6 % unzersetzte Galaktose.

IV. 0,0560 g Kupferoxyd = 0,0437 g Kupfer = 0,0224 g Galaktose = 18,9 % unzersetzte Galaktose.

---

[1]) Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie 28, 444 (1889).

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Galaktose sich ebenfalls zersetzt, jedoch schwieriger als Mannose.

Fromherz hatte in seinem bei 5 Atmosphären Druck hergestellten Sirup 16 % Mannose gefunden und ich habe aus dem gleichen Material bei 10 Atmosphären einen Sirup mit 5,2 % Mannose erhalten. Aus dem von mir selbst gereinigten Ausgangsmaterial erhielt ich bei 10 Atmosphären einen Sirup, der nur eine sehr geringe Menge Mannose enthielt und in dem bei 20 Atmosphären hergestellten war gar keine mehr vorhanden.

Diese Unterschiede im Mannosegehalt sind wohl auf eine Verschiedenheit in dem ursprünglichen Holz zurückzuführen, das je nach dem Alter oder nach der Jahreszeit verschiedene Mengen Mannan enthält.

Um zu sehen, ob die aus dem Holz gewonnene Mannose mit der gewöhnlichen rechts drehenden Mannose übereinstimmt, prüfte ich sie auf ihr optisches Verhalten. Da es nicht möglich war, die Mannose als solche rein zu erhalten, mußte diese Prüfung mit dem Phenylhydrazon vorgenommen werden.

0,2 g von dem aus der Lignozellulose erhaltenen Mannosephenylhydrazon wurden in 2 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und gleich darauf mit 10 ccm Wasser verdünnt und im 100 mm Rohr polarisiert. Das Hydrazon ergab eine Drehung von — 1,65° als Mittel verschiedener Ablesungen.

Nun wurden in gleicher Weise 0,2 g reines Mannosephenylhydrazon polarisiert. Ich erhielt eine Drehung von — 1,67°.

Die beiden Hydrazone verhalten sich also vollkommen gleich. Wie dieser Versuch zeigt und wie von Fischer[1]) bereits angegeben ist, drehen die Hy-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 23, 384 (1890).

drazone die Polarisationsebene gerade umgekehrt, wie die Zucker selbst. Die aus der Lignozellulose dargestellte Mannose ist also tatsächlich mit der gewöhnlichen rechtsdrehenden Mannose identisch.

Die an und für sich mögliche Annahme, daß das Mannan der Lignozellulose vielleicht die Muttersubstanz des Holzgummis sei, wird dadurch sehr unwahrscheinlich, denn wenn sie richtig wäre, sollte man erwarten, daß die Mannose linksdrehend sei.

Erhitzen von Aspenholzzellulose mit Wasser unter Druck.

Das Ausgangsmaterial für diese Versuche wurde auf folgende Weise erhalten: 1 kg Aspenholzschliff wurde mit Wasser behandelt, um ihn aufzuweichen und zu reinigen; dann die überschüssige Flüssigkeit auf der Nutsche abgesaugt und der Holzschliff nun mit Schulzeschem Reagens (1 Teil Substanz mit 12 Teilen Salpetersäure von spezifischem Gewicht 1,15 und 0,8 Teilen Kaliumchlorat) 8 Tage stehen gelassen. Hierauf wurde die Masse wieder abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und 2 Tage mit verdünntem Ammoniak (50 ccm konzentriertes Ammoniak und 950 ccm Wasser) behandelt, dann wieder abfiltriert und ausgewaschen. Der Rückstand wurde nun in eine neue Mischung von Salpetersäure und Kaliumchlorat gebracht, 8 Tage stehen gelasssen und im übrigen genau wie das erste Mal behandelt. Die auf diese Weise vom Lignin befreite Zellulose wurde getrocknet, wobei sie ein pergamentpapierähnliches Aussehen annahm. Aus 1 kg Holzschliff waren 360 g reine Zellulose zurückgeblieben, also 36 % der ursprünglichen Menge. Von dieser Zellulose wurden je 120 g mit $2\,^1/_2$ Litern Wasser im Autoklaven auf 150 — 155°, al-

so bei 5 Atmosphären Druck, erhitzt und zwar anfangs 4 Stunden, später 8—10 Stunden lang. Nach dem ersten Auskochen der Zellulose sah das Filtrat tief dunkelbraun aus, viel dunkler als je vorher beim Erhitzen der Lignozellulose auf 185° und 215°. Auch beim zweiten Mal war die Lösung noch tiefbraun, beim dritten Mal hellbraun und beim vierten Mal und weiterhin hellgelblich; sie roch angenehm karamelartig und reduzierte sowohl für sich mit Fehlingscher Lösung erhitzt, wie auch nach der Hydrolyse mit Schwefelsäure, ziemlich stark; auch nach fünfmaligem Auskochen zeigte das Filtrat noch reduzierende Eigenschaften. Die erhaltenen 35 Liter Flüssigkeit wurden in derselben Weise wie bisher auf Sirup verarbeitet. Ich erhielt 30 g eines hellbraunen Sirups.

Nach den früher angegebenen Methoden wurde auf Pentosen geprüft. Weder Arabinose noch Xylose konnte nachgewiesen werden.

0,7353 g des bei 100° getrockneten Sirups wurden nach der Kröberschen Methode mit Salzsäure destilliert. Das Destillat nahm mit Phlorogluzin versetzt nur eine grünliche Färbung an, ein Niederschlag von Furolphlorogluzid bildete sich nicht. Pentosen oder sonstige furolliefernde Stoffe sind in dem Sirup demnach höchstens in Spuren vorhanden.

Ein Teil des Sirups wurde weiter mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung versetzt. In der Kälte bildete sich auch nach längerem Stehen kein Niederschlag. Mannose und Galaktose waren also abwesend. Beim Kochen bildete sich dagegen ein gelber, kristallinischer Niederschlag, der unter dem Mikroskop kugelige Aggregate feiner Nadeln zeigte, die nach mehrmaligem Umkristallisieren bei 205° schmolzen. Danach war schon ziemlich sicher, daß es sich nur um Glukosephenylosazon handeln konnte. Trotzdem wurden noch 5 g Sirup mit 30 ccm Salpetersäure

(sp. G. 1,15) zu Zuckersäure oxydiert und mit Kaliumkarbonat neutralisiert; das entstandene saure zuckersaure Kalium wurde mit Silbernitrat in das Silbersalz übergeführt und dieses analysiert. Der Silbergehalt betrug 50,8 % (theor. 50,9 %). Schleimsäure wurde nicht erhalten. Galaktose war demnach in dem Sirup sicher nicht vorhanden.

In einer andern Probe des Sirups wurde mit Hilfe der Seliwanoffschen Reaktion auf Fruktose geprüft. Auch diesmal wurde wieder die charakteristische feuerrote Farbreaktion erhalten. Fruktose war also zugegen.

Die Prüfung mit Methylphenylhydrazin auf Fruktose wurde wie bei den andern Sirupen vorgenommen, doch konnte diesmal kein Niederschlag von gelbem Fruktosemethylphenylosazon erhalten werden. Die Fruktose kann also nur in Spuren vorhanden sein. Da Fromherz in seinem bei 5 Atmosphären Druck und 150° aus Lignozellulose gewonnenen Sirup Fruktose auch nur in Spuren fand, während sie in meinem bei 185° und 215° erhaltenen Sirupen in geringer Menge vorhanden war, so kann man daraus wohl den Schluß ziehen, daß Fruktose sich bei 150° nur sehr wenig, bei höherer Temperatur dagegen in reichlicherer Menge bildet.

Untersuchung des aus Aspenholzzellulose bei 10 Atmosphären Druck (185°) gewonnenen Sirups.

Die nach dem Erhitzen auf 150° hellrotbraune Zellulose wurde zur Gewinnung dieses Sirups, der in einer Ausbeute von 42 g erhalten wurde, achtmal ausgekocht, wobei sie allmählich eine schwarzbraune Färbung annahm.

Der Sirup enthielt keine Pentosen, wie verschiedene Prüfungen ergaben. Bei der Destillation des

getrockneten Sirups mit Salzsäure wurde auch kein Furol gebildet.

Mit Phenylhydrazin gab der Sirup in der Kälte keinen Niederschlag; Mannose und Galaktose waren also nicht zugegen. Beim Kochen schied sich aber ein dicker Brei von gelben Nadeln aus, die nach mehrfachem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 204,5° zeigten. Dextrose war also im Sirup vorhanden. Durch die Seliwanoffsche Probe wurden auch Spuren von Fruktose nachgewiesen.

Um die Abwesenheit von Galaktose und die Anwesenheit von Dextrose sicher zu stellen, wurden 5 g Sirup mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 oxydiert. In dem Oxydationsprodukt konnte Schleimsäure nicht nachgewiesen werden. Dagegen wurde Zuckersäure erhalten, die auf zuckersaures Silber verarbeitet wurde; dieses ergab bei der Analyse einen Silbergehalt von 50,8 % (ber. 50,9 %). Dextrose war also im Sirup vorhanden.

Außerdem enthielt der Sirup Lävulinsäure in reichlicher Menge, die durch ihr p-Tolylhydrazon nachgewiesen werden konnte.

Erhitzen von Tannenholzlignozellulose mit Wasser unter Druck.

Es war von Interesse die gleichen Versuche mit Tannenholz, das ja viel weniger Holzgummi als Laubholz enthält, zu wiederholen. Das Ausgangsmaterial für diese Untersuchungen war Holzschliff der Rottanne oder Fichte, Picea excelsa, den ich ebenfalls von der Papierfabrik Flinsch & Co. in Freiburg i. Br. erhielt. Die zu einer Art Pappe zusammengepreßte Masse wurde in der schon bei der Herstellung der Aspenholzlignozellulose beschriebenen Weise gereinigt. Doch benutzte ich diesmal zum Ausziehen des Holzgummis nicht Natronlauge, sondern Kalilauge, wodurch ein viel schnelleres Absitzen und Filtrieren ermöglicht wurde. Aus 2 kg Holzschliff erhielt ich schließlich etwa 1,1 kg reine Lignozellulose, die nun im Autoklaven mit Wasser erhitzt wurde.

Untersuchung der beim Erhitzen mit Wasser auf 150° in Lösung gehenden Stoffe.

Nach je zweimaligem, 10-stündigem Auskochen des Materials bei 150 — 155° in sechs Teilen wurde in derselben Weise wie früher aus den Filtraten ein Sirup gewonnen. Ich erhielt 61,5 g.

Mehrfache Prüfungen auf Xylose und Arabinose ergaben deren Abwesenheit. Trotzdem lieferte der Sirup bei der Destillation mit Salzsäure erhebliche Mengen Furol.

1,0706 g bei 100° getrockneter Sirup wurden in der üblichen Weise nach der Kröberschen Methode auf furolliefernde Bestandteile untersucht. Das gewonnene Destillat gab mit Phlorogluzin 0,0149 g Furolphlorogluzid. Der Sirup lieferte also 0,97 % Furol, was einem Pentosengehalt von 1,90 % ent-

spricht. Da ich aus dieser geringen Furolmenge und der bedeutenden Gewichtsabnahme des Sirups beim Trocknen, die einem Wassergehalt von 44 % gleich gewesen wäre, schloß, daß vielleicht eine Zersetzung der furolliefernden Stoffe stattgefunden haben könnte, wurde mit demselben Sirup, ohne ihn vorher auf Gewichtskonstanz zu bringen, eine zweite Furolbestimmung ausgeführt. Bei dieser erhielt ich aus 1,8799 g Sirup 0,3174 g Furolphlorogluzid, was einem Gehalt von 8,9 % Furol oder 17,2 % Pentosen gleichkommt.

Um nun zu entscheiden, ob die geringe Ausbeute an Furol bei der ersten dieser beiden Analysen tatsächlich von einer Zersetzung der im Sirup enthaltenen furolliefernden Stoffe herrührte, wurden in einer Jannaschschen Ente 2,8021 g Sirup bei 100 — 105° getrocknet. Durch die Ente wurde ein Luftstrom gesaugt, der durch eine mit Wasser gefüllte Vorlage geleitet wurde, in der er alle flüchtigen Bestandteile hätte abgeben müssen. Der Sirup wurde durch vierstündiges Erhitzen bei 100° auf Gewichtskonstanz gebracht. Das in der Vorlage befindliche Wasser wurde mit Phlorogluzin in salzsaurer Lösung versetzt. In der Kälte bildete sich kein Niederschlag von Furolphlorogluzid; beim Kochen der Lösung entstand zwar ein Niederschlag, aber nur in sehr geringer Menge. In die Vorlage war also fast kein Furol übergegangen. Mit dem auf Gewichtskonstanz gebrachten Sirup wurde nun eine Furolbestimmung ausgeführt; ich erhielt nur 0,0149 g Furolphlorogluzid, was einem Gehalt des Sirups von 0,53 % Furol entspricht. Da diese Bestimmung mit der zuerst ausgeführten, bei der 0,97 % Furol erhalten wurden, annähernd übereinstimmt, muß man also wohl annehmen, daß die im Sirup enthaltenen, furolliefernden Stoffe bei län-

gerem Erhitzen auf 100° zerstört werden, dabei aber kein freies Furol abgeben.

3 g Sirup wurden mit einem Überschuß von salzsaurem Tolylhydrazin versetzt, um zu untersuchen, ob Lävulinsäure zugegen wäre und in welcher Menge. Ich vermutete nämlich, daß die Bildung von Furol bei der Destillation mit Salzsäure vielleicht garnicht von der Anwesenheit pentosanähnlicher Stoffe (Furoide), sondern von der im Sirup befindlichen Lävulinsäure herrührte. In der Kälte bildete sich bald ein Niederschlag von Lävulinsäure-tolylhydrazon, der abgesaugt und nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet und gewogen wurde; seine Menge betrug 0,4135 g. Es waren in dem nicht wasserfreien Sirup also wenigstens 7,8 % Lävulinsäure vorhanden.

Nun wurde 1 g reine Lävulinsäure einer Furolbestimmung nach der Kröberschen Methode unterworfen. Das Destillat mit einer Lösung von Phlorogluzin in Salzsäure von 1,06 spezifischem Gewicht versetzt, gab nicht die geringsten Spuren von Furolphlorogluzid. Furol wird also bei der Zersetzung von Lävulinsäure nicht gebildet.

5 g nicht wasserfreier Sirup wurden mit überschüssigem Phenylhydrazin versetzt; es fiel sofort ein rotgelber Niederschlag in reichlicher Menge, der unter dem Mikroskop die rhombischen Tafeln des Mannosephenylhydrazons zeigte. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolzen sie bei 185°. Ich erhielt 2,4 g Mannosephenylhydrazon, was einem Mannosegehalt von 29,2 % entspricht.

Nach dem Kochen und Erkalten entstand wieder ein dicker Brei von gelben Nadeln, die nach mehrmaligem Umkristallisieren die charakteristischen garbenförmigen Kristalle des Phenylglukosazons und den Schmelzpunkt 206° zeigten. Es waren 1,8 g Osazon erhalten worden. Der Sirup enthielt somit 23,9 %

Dextrose. Ein kleiner Teil des Osazons verdankt allerdings seine Entstehung der in dem Sirup vorhandenen Fruktose, die ja mit Phenylhydrazin das gleiche Osazon bildet wie Dextrose.

Bei der Oxydation von 3 g Sirup mit Salpetersäure wurde keine Schleimsäure erhalten. Galaktose konnte demnach im Sirup nicht nachgewiesen werden.

Das Oxydationsgemisch des Sirups mit Salpetersäure wurde nun auf saures zuckersaures Kalium weiter verarbeitet, wobei ich die charakteristischen Kristalle desselben unter dem Mikroskop erkennen konnte. Dextrose war demnach im Sirup vorhanden. Die erhaltene Menge des sauren zuckersauren Kaliums war aber zu gering, um ein zweifaches Umkristallisieren zur Reinigung von Oxalsäure, Überführung in das Silbersalz und Analyse desselben zu ermöglichen. Mit Hilfe der Seliwanoffschen Probe wurde nun weiter auf Fruktose geprüft. Ich erhielt eine starke Rotfärbung und beim Erkalten eine reichliche Abscheidung von rotem Farbstoff. Fruktose schien also in größerer Menge als bisher vorhanden zu sein.

Mit einem von Pieraerts[1]) angegebenen Reagens wurde die Anwesenheit von Fruktose bestätigt.

1 ccm verdünnter Sirup wurde mit 10 ccm einer Lösung von 10 g Kaliumbikarbonat, 14 g Kaliumkarbonat und 1,5 g Kupfersulfat in 100 ccm Wasser versetzt. Dabei fiel ein graugrüner Niederschlag aus, von dem abfiltriert wurde. Die nun blaugrüne Lösung wurde eine Stunde lang auf 35° erwärmt; nach dieser Zeit war eine geringe Menge von Kupferoxydul entstanden. Da dieses Reagens in der angegebenen Zeit und bei dieser Temperatur nur durch Fruktose reduziert wird, ist die Anwesenheit von Fruktose im Sirup auch hierdurch nachgewiesen. Von dem erhaltenen

---

[1]) Chem. Zentralblatt 1908, I, 1854.

Kupferoxydul wurde nach einigen Tagen abfiltriert und die nun grüne Lösung zum Sieden erhitzt. Dabei trat erst die Hauptreduktion ein. Es wurde eine bei weitem größere Menge von Kupferoxydul als vorher abgeschieden. Der in der Kälte (d. h. bei 35°) erhaltene Niederschlag rührte also sicher von Fruktose her, der beim Kochen gewonnene von den übrigen im Sirup enthaltenen Zuckerarten.

Untersuchung der durch Auskochen der Tannenholzlignozellulose bei 185° in Lösung gehenden Stoffe.

Die nach dem Erhitzen auf 150° rötlichhellbraun gewordene Lignozellulose wurde in 5 Teilen zu etwa 120 g je dreimal mit 2½ Litern Wasser auf 185° erhitzt und die erhaltenen Lösungen auf Zucker verarbeitet. Die einzelnen Filtrate von der ausgekochten Lignozellulose, die sich allmählich immer mehr kastanienbraun färbte, sahen immer sehr dunkel aus und dunkelten an der Luft so schnell nach, wie keine der bisher erhaltenen Lösungen. Die Ausbeute war ziemlich gering, ich erhielt nur 30 g Zuckersirup.

Pentosen waren in dem Sirup nicht vorhanden, die mehrfach ausgeführten Reaktionen auf Xylose und Arabinose blieben erfolglos. Zur Prüfung auf Mannose wurde ein Teil des Sirups mit essigsaurem Phenylhydrazin versetzt. Es fiel nicht die geringste Spur eines Niederschlags aus. Mannose war demnach garnicht vorhanden, was um so merkwürdiger war, als sie sich in dem bei 150° gewonnenen Sirup in so sehr reichlicher Menge (fast 30 %) vorfand. Die Mannosezellulose ist demnach schon bei niedriger Temperatur vollständig zersetzt worden.

Die Mischung wurde nun einige Minuten gekocht. Nach dem Erkalten hatten sich braunrote Kristalle abgeschieden, die abfiltriert und mit Alkohol ge-

waschen wurden. Sie schmolzen bei 202°. Merkwürdigerweise ließen sie sich aus heißem, verdünnten Alkohol diesmal schlecht umkristallisieren, dabei erhielt ich nur einen amorphen Niederschlag, der bei 197° schmolz. Aus Anisol umkristallisiert zeigten sie aber unter dem Mikroskop die garbenförmigen Nadeln des Glukosazons und den Schmelzpunkt 206°.

Bei der Prüfung des Sirups auf Fruktose mittels der Seliwanoffschen Probe erhielt ich beim Erwärmen eine tief dunkelrote Lösung. Beim Erkalten schied sich ein dunkelroter Niederschlag in reichlicher Menge ab, der sich in Alkohol mit tiefroter Farbe löste. Ferner wurde ein wenig Siruplösung mit der schon erwähnten Pieraertsschen alkalischen Kupfersulfatlösung auf 35° erwärmt; schon nach etwa einer Viertelstunde zeigte sich eine ziemlich starke Abscheidung von Kupferoxydul. Fruktose war demnach in erheblich größerer Menge als bisher vorhanden. Das Filtrat vom Kupferoxydul wurde nach mehrtägigem Stehen gekocht; es trat wieder eine starke Reduktion ein, die von den andern im Sirup enthaltenen Zuckern herrührte.

Zur Untersuchung auf Galaktose und Dextrose wurden 5 g Sirup mit Salpetersäure oxydiert. Da keine Schleimsäure erhalten wurde, war Galaktose nicht zugegen. Wohl aber bildeten sich bei der Neutralisation mit Kaliumkarbonat die charakteristischen Kristalle des sauren zuckersauren Kaliums. Dextrose war demnach im Sirup vorhanden. Die erhaltene Menge des sauren zuckersauren Kaliums war aber zu gering, um dasselbe durch mehrfaches Umkristallisieren zu reinigen und in das Silbersalz überführen zu können.

Lävulinsäure konnte ebenfalls mittels p-Tolylhydrazin nachgewiesen werden. Aus 2,5 g Sirup wurden 0,3935 g Hydrazon erhalten entsprechend 8,9 % Lävulinsäure.

2,0293 g wasserhaltiger Sirup wurden mit Salzsäure destilliert. Das Destillat gab mit Phlorogluzin nur Spuren von Furolphlorogluzid. Furolliefernde Stoffe waren demnach in diesem Sirup nur in sehr geringer Menge vorhanden.

Untersuchung des durch Erhitzen von Tannenholzlignozellulose mit Wasser auf 215° gewonnenen Sirups.

Die noch übriggebliebenen 225 g Lignozellulose wurden zuerst in zwei Teilen zweimal, dann der ganze Rest noch fünfmal mit je $2^1/_2$ Litern Wasser 10 Stunden lang auf 215° erhitzt und die erhaltenen Lösungen auf Zucker verarbeitet.

Die Ausbeute betrug diesmal 36,5 g. Die üblichen Reaktionen auf Xylose und Arabinose ergaben deren Abwesenheit. Mit Phenylhydrazin versetzt, gab der Sirup nur ein rotgelbes Öl, das auch nach längerem Stehen nicht fest wurde; ein fester Niederschlag bildete sich nicht. Mannose war also nicht zugegen. Bei einstündigem Erhitzen im kochenden Wasserbade schieden sich die charakteristischen garbenförmigen Nadelbüschel des Phenylglukosazons aus, die aus Anisol umkristallisiert den Schmelzpunkt 203° zeigten. Dextrose oder Fruktose konnten demnach im Sirup enthalten sein.

Einige Tropfen desselben wurden mit dem Seliwanoffschen Reagens auf Fruktose geprüft, wobei sich die Lösung stark rot färbte. Ein anderer Teil mit einer Pieraertsschen alkalischen Kupfersulfatlösung eine halbe Stunde auf 35° erhitzt, gab einen ziemlich starken Niederschlag von Kupferoxydul. Zur Prüfung auf Dextrose wurden 5 g Sirup mit Salpetersäure oxydiert. Da sich Schleimsäure hierbei nicht bildete, war Galaktose nicht zugegen. Dagegen wurde wie früher saures zuckersaures Kalium erhalten, aus dem

zuckersaures Silber vom richtigen Silbergehalt 50,97 % (theoret. 50,9 %) erhalten wurde. Dextrose war demnach vorhanden.

Die Anwesenheit von Lävulinsäure wurde mittels einer sehr charakteristischen Farbreaktion[1]), die mir bisher entgangen war, nachgewiesen. Zu der stark verdünnten Siruplösung wurde sehr wenig Nitroprussidnatrium und darauf etwas Natronlauge gegeben, wodurch eine tief kirschrote Färbung hervorgerufen wurde.

Sirup aus Tannenholzzellulose.

Der Sirup wurde aus reiner Zellulose gewonnen, die in derselben Weise wie die Aspenholzzellulose durch Behandeln des Holzschliffes mit Schulzeschem Reagens erhalten war. Die rein weiße Zellulose wurde im Autoklaven wie bisher mit $2^1/_2$ Litern Wasser auf 220^0 erhitzt. Die Zellulose war gleich nach dem ersten Erhitzen schwarzbraun gefärbt, die Filtrate sahen rotbraun aus; sie reduzierten schon in der Kälte ziemlich stark Fehlingsche Lösung und Pieraertssches Reagens, was bei letzterem auf die Anwesenheit von Fruktose schließen läßt. Stärker reduzierten die Zuckerlösungen jedoch beim Kochen und noch mehr nach der Hydrolyse mit Schwefelsäure. Der Sirup wurde in derselben Weise wie früher mit Bleiessig gereinigt. Trotzdem blieb er noch sehr dunkel gefärbt, die Färbung war auch durch mehrmaliges Kochen mit Tierkohle nicht zu entfernen.

Die Ausbeute betrug etwa 20 g Sirup. Beim Versetzen mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung schied sich in der Kälte ein rotbraunes Öl ab, das

---

[1]) Neumann und Kosel, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 27, 2220 (1894).

aber nicht weiter untersucht wurde. Mannose oder Galaktose waren demnach im Sirup nicht zugegen. Beim Kochen mit Phenylhydrazin fielen die gelben Nadeln des Glukosazons, die nach mehrmaligem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 204° zeigten. Es konnten demnach Dextrose und Fruktose im Sirup zugegen sein. Ein Teil desselben wurde daher mit Salpetersäure oxydiert, um die Dextrose in Zuckersäure überzuführen. Ich erhielt nach der Neutralisation die charakteristischen prismenförmigen Kristalle von saurem zuckersaurem Kalium. Dextrose war demnach vorhanden.

Ein anderer Teil des Sirups wurde mit dem Seliwanoffschen Reagens auf Fruktose geprüft; ich erhielt eine tiefrote Lösung, die beim Erkalten einen roten Niederschlag lieferte. Fruktose war also in größerer Menge vorhanden. Auch das schon öfters erwähnte Pieraertssche Reagens wurde schon in der Kälte reduziert, was ebenfalls die Anwesenheit von Fruktose beweist.

Zusammenfassung.

1. Da Mannose und Galaktose in den Sirupen aus Lignozellulose enthalten sind, in denen aus reiner Zellulose aber nicht, bilden sie sich aller Wahrscheinlichkeit nach aus dem Lignon-Komplex, nicht aber aus der Zellulose.
2. Wie aus mehreren mit reiner Mannose ausgeführten Versuchen hervorgeht, zersetzt sich Mannose beim Erhitzen in wäßriger Lösung unter reichlicher Bildung von Humusstoffen und zwar in einer mit der Temperatur und der Dauer des Erhitzens wachsenden Menge. Dasselbe findet beim Erhitzen von wäßrigen Galaktoselösungen statt. Jedoch zersetzt sich Galaktose unter den gleichen Verhältnissen etwas schwieriger als Mannose.
3. Mannose und Galaktose gehen bei niedriger Temperatur in Lösung; besonders leicht aus der Tannenholzlignozellulose, denn in dem aus dieser durch Kochen mit Wasser bei 185° gewonnenen Sirup konnten nicht einmal mehr Spuren dieser beiden Zucker nachgewiesen werden.
4. Dextrose scheint sich auch aus dem Zellulosekomplex der Lignozellulose zu bilden, denn sie konnte auch in reichlicher Menge aus reiner Zellulose gewonnen werden.

   Aus Aspenholzlignozellulose geht sie erst bei höherer Temperatur und längerem Erhitzen in größeren Mengen in Lösung, aus reiner Zellulose schon bei niedrigerer, wahrscheinlich weil diese durch die Behandlung mit Schulzeschem Reagens weniger widerstandsfähig geworden ist.
5. In den aus Tannenholzlignozellulose gewonnenen Sirupen konnte Dextrose ebenfalls nachgewiesen werden, wenn auch in geringerer Menge als in den aus Aspenholzlignozellulose gewonnenen. Daß Dex-

trose in den Sulfitlaugen nicht gefunden wurde[1]), hat wohl darin seinen Grund, daß beim Auskochen von Holzschliff bei 115 — 120° (nach dem Mitscherlichschen Verfahren) oder bei etwa 135° (nach dem Ritter-Kellnerschen Verfahren) Dextrose noch nicht in Lösung geht.

6. Fruktose bildet sich aus Aspenholzzellulose und Aspenholzlignozellulose sehr wenig, aus Tannenholzlignozellulose und Tannenholzzellulose in größerer Menge.

---

[1]) Krause, Chemische Industrie 29, 217 (1906).

Untersuchung von Pfahlbauholz.

Im Anschluß an die Versammlung des Oberrheinischen geologischen Vereins in Ulm zu Ostern 1908 wurde ein Ausflug nach Schussenried gemacht, bei dem u. a. auch die frisch bloßgelegten Pfahlbauten im Steinhauser Ried besichtigt wurden. Mit einigen von diesen Pfahlbauten stammenden Stücken Holz habe ich folgende Untersuchungen ausgeführt, um zu sehen, ob und wie sich die Zusammensetzung dieses Holzes, das über zweitausend Jahre im Moorboden gelegen hat, gegenüber der von frischem Holz geändert hat.

Nach der botanischen Untersuchung des Herrn Privatdozenten Dr. Kniep, dem ich für seine liebenswürdige Hilfe auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche, ist es Eichenholz; die Art ließ sich nicht mehr bestimmen, doch unterliegt es keinem Zweifel, daß es sich um eine unserer einheimischen Eichenarten, Quercus pedunculata oder Quercus sessiliflora handelt.

Die Struktur des Holzes erscheint wenig verändert. Es war dunkel rotbraun gefärbt und ließ sich leicht zerreiben.

In der fein zerriebenen lufttrocknen Substanz wurden zwei Wasserbestimmungen bei 105° ausgeführt. Bei der ersten gaben 1,6253 g einen Wasserverlust von 0,2453 g, bei der zweiten 2,0464 g einen Wasserverlust von 0,3217 g, was einem Wassergehalt von 15,1 % bei der ersten und 15,7 % bei der zweiten Bestimmung entspricht.

Um die Menge des im Holz noch enthaltenen Holzgummis festzustellen, wurden zwei Furolbestimmungen ausgeführt.

I. 1,3814 g wasserfreies Holz lieferten 0,1085 g Furolphlorogluzid. Nach den Kröberschen Tabellen entspricht dies 0,0590 g = 4,3 % Furol.

II. 1,7780 g wasserfreie Substanz lieferten 0,1418 g Furolphlorogluzid, entsprechend 0,0762 g = 4,3 % Furol.

Nach Tollens[1]) gibt Eichenholz 10,7 % Furol und nach de Chalmot[2]) das von Quercus alba 10,1 % Q. rubra 10,8 % und Q. nigra 10,7 %.

De Chalmot stellte auch fest und zwar für Quercus nigra, daß die Furolmenge nur wenig mit dem Alter des Baumes abnimmt. Er fand in Holz von Eichen zwischen

2—12 Jahren	10,6 % Furol
69 Jahren	10,5 % Furol
und 108—110 Jahren	10,3 % Furol.

Man muß also annehmen, daß infolge des langen Liegens des Pfahlbauholzes im Wasser die furolliefernden Gruppen zum Teil in Lösung gegangen sind.

Etwa 10 g feingepulvertes Pfahlbauholz wurden mit Ammoniak einen Tag stehen gelassen; die rotbraune Flüssigkeit wurde auf der Nutsche abgesaugt und das Holzpulver mit Wasser so lange ausgewaschen, bis dieses farblos abfloß. Darauf wurde es mit 500 ccm 2-prozentiger Schwefelsäure 10 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzt, wobei die verdampfende Flüssigkeit immer wieder ersetzt wurde.

Das von dem übrigbleibenden, nicht hydrolysierten Holz abgesaugte Filtrat wurde mit Schlemmkreide neutralisiert und darauf im Vakuumdestillationsapparat eingedampft. Es wurden nur wenige Tropfen eines gelblichen Sirups erhalten. Eine kleine Probe des-

---

[1]) Zeitschrift des Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie Deutschlands 44, 460.

[2]) American Chem. Journal 16, 224 (1894).

selben mit Fehlingscher Lösung gekocht, reduzierte diese stark. Da eine Prüfung auf Xylose deren Abwesenheit ergab, kann Holzgummi nicht mehr vorhanden gewesen sein; die gewonnenen Furolmengen müssen also aus andern furolliefernden Gruppen des Holzes stammen.

Eine Rohfaserbestimmung nach der Königschen Methode[1]), durch Erhitzen mit Glyzerin und Schwefelsäure, gab folgende Werte: 1,7247 g bei 110° getrocknetes Holz gaben 0,8045 g aschefreie Rohfaser, entsprechend 46,7 %.

Da in der Literatur keine Angaben über den Rohfasergehalt des frischen Eichenholzes vorliegen, führte ich mehrere Bestimmungen nach der Königschen Methode aus.

1. 3,1756 g lufttrocknes Eichenholzpulver erfuhren beim Trocknen bei 105° — 110° einen Wasserverlust von 0,3412 g = 10,7 %.

2. 3,0345 g lufttrocknes Eichenholzpulver verloren 0,3306 g = 10,9 % Wasser.

Die Rohfaserbestimmungen wurden durch Dämpfen im Autoklaven ausgeführt.

1. 2,7039 g wasserfreies Holz ergaben nach Abzug des Aschengehaltes 1,2012 g Rohfaser; dies entspricht einem Gehalt von 37,8 %.

2. 2,9235 g wasserfreies Holzpulver lieferten 1,1620 g aschefreie Rohfaser, entsprechend 39,8 %.

3. 2,8164 g Eichenholzpulver gaben 1,0808 g aschefreie Rohfaser = 38,4 %.

Aus diesen Bestimmungen ergibt sich, daß das Pfahlbauholz um einige Prozente reicher an Rohfaser ist, als gewöhnliches Eichenholz, was wohl haupt-

[1]) Die landwirtsch. Versuchs-Stationen 1906, S. 70.

sächlich auf die Entfernung des Holzgummis zurückzuführen ist.

Ferner wurde nach der Zeiselschen Methode der Methylgehalt des Holzes bestimmt.

0,3186 g Holz ergaben 0,1412 g Jodsilber. Auf wasserfreie Substanz berechnet entspricht dies 3,36 % Methyl. Zwei Bestimmungen von Benedikt und Bamberger gaben für frisches Eichenholz (Quercus pedunculata) 2,16 % und 2,63 % Methyl.

Infolge des Fehlens von Holzgummi in dem Pfahlbauholz mußte natürlich der Methylgehalt steigen.

Um die Mengen der beim Schmelzen mit Kali gebildeten Essigsäure zu bestimmen, wurden nach der Vorschrift von Lange [1]) 5,5642 g Pfahlbauholz mit Ätzkali auf 180° erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gelassen. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und der Destillation unterworfen. Im Destillat waren nur Spuren von Säure vorhanden. Essigsäure schien sich also kaum gebildet zu haben.

[1]) Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiol. Chem. 14. 19 (1890).

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium (Abt. d. phil. Fak.) der hiesigen Universität auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Meigen von mir ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem verehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die vielfache Hilfe und Unterstützung auszusprechen, die er mir im Verlaufe der Arbeit freundlichst zu Teil werden ließ.